EINE SUCHE NACH DEN MANGANHOMOLOGEN NO. 43 UND NO. 75.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
SEKTION II
DER LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

VORGELEGT AM 21. JULI 1926
VON
WILHELM FRANKE
AUS MÜNCHEN.

MÜNCHEN 1927
DRUCK DER SALESIANISCHEN OFFIZIN.

EINE SUCHE NACH DEN MANGANHOMOLOGEN NO. 43 UND NO. 75.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
SEKTION II
DER LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

VORGELEGT AM 21. JULI 1926
VON
WILHELM FRANKE
AUS MÜNCHEN.

MÜNCHEN 1927

DRUCK DER SALESIANISCHEN OFFIZIN.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN!

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. Wilhelm Prandtl, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei ihrer Ausführung in freundlichster Weise unterstützte, sowie Herrn Geheimen Rat Professor Dr. Heinrich Wieland für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Ferner möchte ich Herrn Dr. Albert Grimm, der die zu dieser Arbeit notwendigen röntgenspektroskopischen Untersuchungen ausführte, für seine wertvolle Unterstützung wärmstens danken.

INHALTS-VERZEICHNIS.

Seite

Geschichtliches 9

Die Suche nach den Manganhomologen No. 43 und No. 75 21

I. Die Verarbeitung von Columbiten (Niobiten), Tantaliten und anderen Mineralien nach den Angaben von Noddack und Tacke. . 21

1. Die Verarbeitung der Columbite 23

a) Columbit von Südnorwegen 23

b) Columbit von Finnland 26

2. Die Verarbeitung der Tantalite 28

a) Mangantantalit vom Steinkopf 28

b) Tantalit von Kimito 29

3. Die Verarbeitung einiger anderer Mineralien 30

a) Gadolinit von Südnorwegen 30

b) Wolframit von Zinnwald 30

c) Rückstände von Germanit 31

II. Die Untersuchung von Pyrolusit und Mangansalzen auf das Element No. 75 nach Loring und Druce 33

III. Die Untersuchung von Mangansalzen auf das Element No. 75 nach Dolejsek und Heyrovsky 35

IV. Röntgenspektrographischer Teil 38

Zusammenfassung und Schluss 40

Geschichtliches.

Seit der Aufstellung des periodischen Systems durch Lothar Meyer und D. Mendelejeff weiss man, dass in der 7. Gruppe des Systems der Elemente Analoge des Mangans fehlen, denen Mendelejeff[1] die vorläufigen Namen Ekamangan (Em=100) und Trimangan (Tm=190) gegeben hat und die jetzt die Ordnungszahlen 43 und 75 besitzen. Zweifellos ist nach diesen fehlenden Manganhomologen in den letzten 50 Jahren viel häufiger gesucht worden, als die Spuren dieser Arbeiten in der Literatur erkennen lassen. Da diese Untersuchungen grösstenteils ohne positives Ergebnis verliefen, wurde über sie im allgemeinen nichts berichtet. Nur wenige Forscher, welche glaubten die Ekamangane gefunden zu haben, veröffentlichten die Resultate ihrer Arbeiten.

Die Zeit, in der nach Manganhomologen gesucht wurde und noch wird, lässt sich in zwei Perioden einteilen: in die ältere, in der zur Auffindung neuer Elemente dem Forscher neben den chemischen Reaktionen nur das von Bunsen und Kirchhoff erfundene Spektroskop bzw. der optische Spektrograph zur Verfügung stand, und in eine neue, die mit der Entdeckung der Röntgenspektrographie beginnt.

Aus der älteren Zeit seien die folgenden Berichte über die angebliche Auffindung neuer Elemente, welche die fehlenden Manganhomologen sein konnten, erwähnt.

Masataka Ogawa[2], ein Mitarbeiter W. Ramsay's, berichtete im Jahre 1908 von einem neuen Element, das er im Thorianit $(Th,U)O_2$, im Reinit (einer Pseudomorphose von Wolframit $WO_4(Mn,Fe)$ nach Scheelit WO_4Ca) und im Molybdänit (MoS_2) in einer Menge von einigen Centigrammen pro Kilogramm Mineral gefunden hatte und dem er auf Ramsay's Vorschlag

[1] Annal. Chem. Suppl. VIII (1871) 133 bis 229.
[2] Chem. New. 98 (1908) 249.

den Namen Nipponium (Np) gab. Aus der Analyse des Chlorids und des Sulfats ergab sich unter der Annahme, dass das Oxyd dem Typus MeO entspräche, für das Atomgewicht des Nipponiums der Wert 100, mit welchem es im periodischen System auf die Stelle Nummer 43 zu stehen kommt. Bei der Verarbeitung der Mineralien soll das Nipponium sich wie Aluminium verhalten, von dem es schliesslich auf Grund der Schwerflüchtigkeit seines Chlorids getrennt wird. Die von Ogawa für sein Nipponium angegebenen Eigenschaften passen im wesentlichen auf ein durch Eisen, Aluminium und Molybdän verunreinigtes Mangan. Da Ogawa etwas später mitteilte, dass er ein zirkonähnliches, spezifisches Nipponium-Mineral entdeckt habe, ist es möglich, dass sein Nipponium auch etwas von dem 14 Jahre später aufgefundenen Hafnium enthalten hat[1].

Kurze Zeit darauf berichtete Ogawa nochmals in einer vorläufigen Mitteilung[2], dass er ein weiteres neues Element isoliert habe, das sich bei der Analyse von Molybdänit und Thorianit ähnlich wie Vanadin verhält und ein dem Ammoniummetavanadat ähnliches, schwerlösliches Ammoniumsalz bildet. Das Äquivalentgewicht dieses dem Molybdän in jeder Hinsicht sehr ähnlichen Metalls wurde aus dem Verhältnis Oxyd : Metall zu 16,7 bestimmt. Unter der Annahme, dass dem Oxyd die Formel MeO_3 zukommt, ergibt sich hieraus das Atomgewicht 100, also dasselbe wie für das Nipponium. Infolgedessen glaubte Ogawa, dass diesem letzteren eine andere Wertigkeit und ein anderes Atomgewicht zukommen müssten.

Ein dem neuen Element Ogawas ähnliches oder mit ihm identisches wollten verschiedene andere Forscher beobachtet haben, Clare de Brereton Evans[3], im Ramsayschen Laboratorium, in eisen- und bleihaltigen Thorianit-Rückständen, G. G. Boucher[4] in Gusseisen, A. Skrabal und P. Artmann[5]

---

[1] Chemical Reviews II 1 (1925) 11.
[2] Chem. News 98 (1908) 261.
[3] Journ. Chem. Soc. 93 (1908) 666; Proceedings 24 (1908) 60.
[4] Chem. News 76 (1897) 99.
[5] Chemiker-Zeitung 33 (1909) 143.

in Ferrovanadium. Alle diese zweifelhaften neuen Stoffe teilten mit dem neuen Element Ogawas die Eigenschaft, dass sie bei sonst sehr weitgehender Ähnlichkeit mit Molybdän einen Teil der Farbreaktionen, die dieses Element bei der Reduktion zeigt, nicht gaben. Es wird sich daher in allen Fällen nicht um Ekamangane, sondern um mehr oder weniger reines Molybdän gehandelt haben, dessen Reaktionen vielleicht zum Teil durch irgend eine störende Beimengung verdeckt wurden. Mit Ausnahme Ogawas, der sein Nipponium auch spektroskopisch untersuchte und darin einige neue Linien im Grünblau entdeckte, haben die genannten Forscher das Spektroskop zur Identifizierung ihrer Substanzen anscheinend nicht angewendet.

Im Jahre 1911 wollte A. G. French[1] das zwischen Molybdän und Ruthenium fehlende Element Nr. 43 in einem Platinerz von Britisch-Columbia gefunden haben. Er nannte es Canadium. W. H. Patterson[2] wies darauf hin, dass die Angaben French's über die geringe Härte, den niedrigen Schmelzpunkt und die Säureangreifbarkeit des gediegen vorkommenden, weissglänzenden Canadiums vermuten lassen, dass es lediglich eine Palladiumlegierung war.

Da man später vom Canadium ebenso wie vom Nipponium und den anderen neuen Elementen nichts mehr hörte, scheinen die Entdecker selbst zu der Überzeugung gelangt zu sein, dass sie das Opfer einer Täuschung geworden sind.

In ein neues Stadium trat die Suche nach den Ekamanganen wie überhaupt nach noch unbekannten Elementen mit der Aufstellung des Moseley'schen Gesetzes (1913) und der Entwicklung der praktischen Röntgenspektrographie. Es liess sich nunmehr mit voller Sicherheit voraussagen, dass nur mehr fünf Elemente zu entdecken waren, nämlich ausser den Manganhomologen Nr. 43 und Nr. 75 die Elemente mit den Ordnungszahlen 61, 85 und 87 (das erste mit Hilfe des Röntgenspektrographen entdeckte Element Nr. 72, das Hafnium, wurde nicht vermisst, da seine Stelle irrtümlich mit dem Celtium besetzt war). Die

[1] Chem. News **104** (1911) 283.
[2] Chem. News **105** (1912) 84.

Suche nach neuen Elementen wurde durch den Röntgenspektrographen bedeutend erleichtert. Denn statt der verwirrenden Linienfülle der optischen Bogen- und Funken-Spektren, namentlich bei Elementen mit komplizierter äusserer Elektronenschale, wie in der 7. und 8. Gruppe, zeigen die Röntgenspektren sehr einfachen Bau. Sie bestehen aus wenigen Linien, deren Wellenlängen in einem einfachen Verhältnis zur Ordnungszahl des emittierenden Elements stehen. Es sind also jetzt die Röntgenspektren aller, auch der unbekannten Elemente in Bezug auf Zahl und Lage ihrer Linien bekannt. Das Vorhandensein eines bisher unbekannten Elements kann jetzt als erwiesen gelten, wenn das ihm zugehörige, bekannte Röntgenspektrum einwandfrei beobachtet wird.

Zur Identifizierung des Elementes Nr. 43 erweist sich aus technischen Gründen das Spektrum der sogenannten K-Serie, für das Element Nr. 75 dasjenige der L-Serie, am geeignetsten. Nachfolgende Tabelle enthält die Wellenlängen (in X-Einheiten; 1 X. E. $= 10^{-11}$ cm) der stärksten Linien beider Elemente:

Element Nr. 43.	
$K\alpha_1$	673,4
$K\alpha_2$	677,9
$K\beta_1$	600,0
$K\beta_2$	588,8
Element Nr. 75.	
$L\alpha_1$	1430,6
$L\alpha_2$	1440,6
$L\beta_1$	1235,5
$L\beta_2$	1204,1
$L\beta_3$	1216,9
$L\gamma_1$	1058,2

Bei aller Einfachheit der Röntgenspektren besteht nur die eine Schwierigkeit, dass die Spektra verschiedener Elemente Linien gleicher Wellenlänge enthalten können, dass z. B. Koinzidenzen zwischen den K- und L-Serien verschiedener

Elemente oder zwischen Linien von Spektren höherer Ordnung mit solchen erster Ordnung eintreten können. Mit den oben aufgezählten Linien der Elemente Nr. 43 und Nr. 75 fallen z. B. genau oder nahe zusammen die folgenden Linien anderer Elemente:

Mit			
43	$K\alpha_1$ (673,4)	Nd $K\alpha_2$	2. Ordnung (670)
mit 75	$L\alpha_1$ (1430,6)	Zn $K\alpha_1$	(1432,1)
mit 75	$L\beta_1$ (1235,5)		$WL\beta_8$ (1235,4)
mit 75	$L\beta_2$ (1204,1)		$WL\beta_9$ (1202,1) $TlL\alpha_1$ (1204,7)
mit 75	$L\beta_3$ (1216,9)		$WL\beta_{16}$ (1215,8) $TlL\alpha_2$ (1216,0)

Das Röntgenspektrum eines Elements ist infolgedessen erst beweisend, wenn festgestellt ist, dass irreführende Koinzidenzen ausgeschlossen sind. Aber selbst wenn Koinzidenzen vorkommen, lässt sich doch in vielen Fällen die An- oder Abwesenheit eines Elements erkennen aus dem Intensitätsverhältnis, das die beobachteten zusammengehörigen Linien einer Serie zeigen. Die Intensität der Linien einer Serie steht nämlich in einem gesetzmässigen Zusammenhang; es verhalten sich z. B. die Intensitäten der Linien

$K\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \beta_2$ wie $10 : 5 : 3{,}5 : 1{,}5$,
$L\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \beta_2 : \beta_3 : \gamma_1$ wie $10 : 1 : 8 : 6 : 3 : 4$[1].

Das Röntgenspektrum eines gesuchten Elements ist also charakterisiert nicht nur durch die Zahl und Lage seiner Linien, sondern auch durch das gegenseitige Verhältnis ihrer Intensitäten. Dieses Verhältnis ist natürlich gestört, wenn eine oder die andere Linie überlagert ist von der Linie einer Beimischung.

Der erste Erfolg des Röntgenspektrographen war bekanntlich die Auffindung des Hafniums in Zirkonmineralien durch v. Hevesy und Coster (1922). Er war zugleich eine Bestätigung der Bohr'schen Theorie, dass die Stelle Nr. 72 des Sy-

[1] A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien (1924) p. 256 und 264.

stems der Elemente nicht einem seltenen Erdmetall, sondern einem noch unbekannten, vierwertigen Element zukommen müsse. War aber das fragliche Element vierwertig, so war zu erwarten, dass es dem Zirkon analog sein und dieses in seinen Mineralien begleiten würde.

Die Frage, in welchen Mineralien die Ekamangane zu suchen sind, hängt eng zusammen mit der Frage nach ihrem voraussichtlichen chemischen Charakter. Dieser wiederum ist bedingt durch ihre Stellung in der 7. Gruppe des periodischen Systems. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Stellung der Ekamangane zwischen ihren Nachbarelementen in den vorhergehenden und folgenden Gruppen:

IV	V	VI	VII	VIII
22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe 27 Co 28 Ni
48,1	51,0	52,0	54,9	55,8 59,0 58,7
40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 —	44 Ru 45 Rh 46 Pd
90,7	93,5	96,0	—	101,7 102,9 106,7
72 Hf	73 Ta	74 W	75 —	76 Os 77 Ir 78 Pt
178,3	181,5	184,0	—	190,9 193,1 195,2

Bekanntlich hat Mendelejeff für die zu seiner Zeit noch unbekannten Elemente Nr. 21 (Sc), Nr. 31 (Ga) und Nr. 32 (Ge), die er als Ekabor, Ekaaluminium und Ekasilicium bezeichnete, Voraussagen über ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften gemacht, die überraschend genau mit den Eigenschaften übereinstimmten, die nach der Entdeckung dieser Elemente experimentell festgestellt wurden. Auffälligerweise hat Mendelejeff keinerlei Angaben über den mutmasslichen chemischen Charakter der Ekamangane gemacht. In der Tat liegen die Verhältnisse für eine derartige Voraussage in der 7. Gruppe des Systems sehr ungünstig. Eine einfache Interpolation innerhalb der Vertikalreihe, wie in den oben genannten Fällen ist nicht möglich, da bloss das erste Glied dieser Reihe, das Mangan selbst, bekannt ist. Die Interpolation in den entsprechenden Horizontalreihen des Systems,

auf die man also allein angewiesen ist, ist nur zur Ermittlung einiger weniger Konstanten, wie Atomgewicht und Dichte, zulässig. Gegen ihre Ausdehnung auf die Ermittlung anderer Eigenschaften erheben sich gewichtige Bedenken. Denn zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Nachbarelemente in der 6. und 8. Gruppe und deren Verbindungen bestehen so grosse Unterschiede, dass eine einfache Interpolation nicht angängig erscheint. So liegt z. B. der Schmelzpunkt des Wolframtrioxydes bei 1800° C, derjenige der entsprechenden höchsten Sauerstoffverbindung des Osmiums, Osmiumtetroxyd, bei 55° C. Aus diesen beiden Daten den Schmelzpunkt des zu erwartenden höchsten Oxyds von 75, $(75)_2O_7$, zu 600° C zu errechnen, wie dies z. B. Noddack und Tacke getan haben, ist zum mindesten sehr gewagt und erscheint wenig überzeugend. Während wir innerhalb einer Periode von der 4. bis zur 6. Gruppe einschliesslich vielfach eine kontinuierliche, gleichsinnige Änderung gewisser Eigenschaften zu verzeichnen haben, sind die entsprechenden Eigenschaften bei den Elementen der 8. Gruppe oft ganz andere als einer einfachen Extrapolation über die 6. Gruppe hinaus entsprechen würde. (Siehe hiezu umstehende Tabelle). Man hat den Eindruck, dass das periodische System in der 7. Gruppe einen Riss oder einen Bruch aufweist. Es ist also von vorneherein nicht zu entscheiden, ob sich die Ekamangane in ihrem Charakter mehr den Elementen der 6. Gruppe oder denen der 8. Gruppe nähern oder ob sie ein Maximum bzw. Minimum zwischen diesen aufweisen. Als das eigentlich Bestimmende für das Verhalten der Ekamangane wird man aber eine gewisse Analogie mit dem Mangan selbst anzunehmen haben. Es lässt sich dann mit einiger Sicherheit voraussagen, dass die Ekamangane, ebenso wie das Mangan und wie Molybdän und Wolfram einerseits, Ruthenium und Osmium andererseits, mehrere Oxydationsstufen aufweisen werden. In den niedrigeren werden sie basische Oxyde vom Typus MeO und Me_2O_3 bilden, ferner ein amphoteres Dioxyd MeO_2. Ihre höchsten Oxyde vom Typus MeO_3 und Me_2O_7 werden sauren Charakter haben.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Atomgewicht	48,1	51,0	52,0	54,9	55,8
Dichte	4,5	5,9	7,1	7,2	7,9
Schmelzpunkt °C	1800	1710	1615	1260	1535
Elektrischer Widerstand i. Ω/cm	3.10^{-6}	—	$2{,}6.10^{-6}$	5.10^{-6}	10.10^{-6}
Schmelzpunkt des höchsten Oxyds	TiO_2 1640	V_2O_5 800	CrO_3 190	Mn_2O_7 —25	FeO_4—
Dichte desselben	4,26	3,36	2,7	2,4	—
Wertigkeiten	2, 3, 4,	2, 3, 4, 5	2, 3, 6,	2,3,4,6,7	2, 3, 6

	Zr.	Nb	Mo	43	Ru
Atomgewicht	90,7	93,5	96,0	(99)	101,7
Dichte	6,4	8,4	10,2	(11,2)	12,2
Schmelzpunkt °C	1700	1950	2620		2450
Elektrischer Widerstand i. Ω/cm	170.10-6	—	$4{,}77.10^{-6}$	—	10.10^{-6}
Schmelzpunkt des höchsten Oxyds	ZrO_2 2700	Nb_2O_5 1520	MoO_3 795	$(43)_2O_7$	RuO_4 25,5
Dichte desselben	5,49	4,60	4,50	—	5,77
Wertigkeiten	4	3,5	2,3,4,5,6	—	2, 3, 4 6, 7, 8

	Hf	Ta	W	75	Os
Atomgewicht	178,3	181,5	184,0	(187,5)	190,9
Dichte	—	16,6	19,3	(21)	22,5
Schmelzpunkt °C	cc1700	2850	3370	—	2700
Elektrischer Widerstand i. Ω/cm	—	15.10^{-6}	$5{,}5.10^{-6}$	—	9.10^{-6}
Schmelzpunkt des höchsten Oxyds	HfO_2 2812	Ta_2O_5 1470	Wo_3 1473	$(75)_2O_7$	OsO_4 40
Dichte desselben	9,68	8,73	6,84		4,7
Wertigkeiten	4	3,5	2,3,4,5,6	—	2, 3, 4 5, 6, 8.

Je nach der Vorstellung, die man sich vom chemischen Charakter der Ekamangane gebildet hat, wird sich auch die Wahl der Mineralien richten, in denen man ihr Vorhandensein annehmen kann. Die meisten Forscher, die nach Ekamanganen gesucht haben, haben die Analogie mit dem Mangan selbst in den Vordergrund gestellt und haben typische Manganmineralien und rohe Mangansalze auf einen etwaigen Gehalt an Manganhomologen geprüft. V. M. Goldschmidt dagegen nahm an, dass sie mit den Elementen der Platingruppe zusammen vorkommen würden und suchte deshalb nach ihnen in Platinerzen. W. Noddack und I. Tacke haben einerseits Platinmineralien, andererseits Niob- und Wolframmineralien auf Ekamangane untersucht.

V. M. Goldschmidt[1] gelangte auf Grund seiner Anschauungen über die geochemische Verteilung der Elemente zu der Überzeugung, dass die Manganhomologen Nr. 43 und Nr. 75 den ihnen folgenden Platinmetallen in ihren Eigenschaften nahestünden

[1] V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente II, Oslo 1924. Naturwissenschaften 13, (1925) 805.

und mit ihnen auch paragenetisch eng verknüpft sein müssten. (Fast gleichzeitig wies übrigens auch Georg Berg[1] hierauf hin im Hinblick auf die Analogie der Paragenese Mangan-Eisen.) Seit dem Jahre 1922 untersuchte Goldschmidt zahlreiche Platinerze, speziell Osmium- und Ruthenium-Mineralien auf röntgenspektroskopischem Wege. Bei der nach seiner Anschauung zu erwartenden Leichtflüchtigkeit der Ekamanganheptoxyde X_2O_7 erschien ihm deren Vorkommen im rohen Osmiumtetroxyd besonders wahrscheinlich. Allein in keinem Falle gelang es ihm, Spuren von Manganhomologen sicher nachzuweisen. Auch Noddack und Tacke haben keinen stichhaltigen Beweis für das Vorhandensein von Ekamanganen in Platinerzen erbringen können.

Die eigentlichen spezifischen Manganmineralien wurden einer systematischen, röntgenspektroskopischen Untersuchung unterzogen durch die englischen Forscher C. H. Bosanquet und T. C. Keeley[2] (1924). Ihre Bemühungen galten vor allem der Auffindung des Ekamangans Nr. 43. Die Mineralien (besonders die verschiedenen Formen des Mangandioxyds, ferner Rhodonit ($Mn\,Si\,O_3$), Rhodochrosit ($Mn\,CO_3$), Manganit ($Mn\,O.OH$) und Franklinit $(Fe\,O_2)_2$ (Fe, Mn, Zn), daneben auch ein Platinerz) wurden als solche auf die Antikathode zur Untersuchung gebracht. Bei der vorher bestimmten Empfindlichkeit der Apparatur hätte ein Gehalt an $0{,}2\%$ Ekamangan noch nachgewiesen werden können. Alle Untersuchungen lieferten jedoch nur negative Resultate.

In niob- und wolframhaltigen, primären Manganmineralien haben W. Prandtl und A. Grimm[3] nach den Manganhomologen gesucht. Unter der Voraussetzung, dass die Ekamangane bei der Verarbeitung dieser Mineralien dem Eisen und Mangan folgen würden, haben sie das aus 50 kg eines Gemenges von Niobit

---

[1] Zeitschr. f. angew. Chemie **37** (1924) 352; Vgl. ferner Abegg, Handbuch d. anorg. Chemie IV, 629.

[2] Phil. Mag. **48** (1924) 125.

[3] A. Grimm, Röntgenspektrographische Untersuchungen auf dem Gebiete der seltenen Erden (Dissertation München 1924). Zeitschrift für anorg. Chemie **136** (1924) 283.

$[(Nb,Ta)O_3]_2(Fe,Mn)$ und Samarskit $(Nb_2O_7)_3Y_4$ nach saurer Aufschliessung mit Kaliumbisulfat abgeschiedene Eisen- und Manganoxyd auf Ekamangane geprüft. Das bei der Trennung der seltenen Erden so bewährte Verfahren der fraktionierten Kristallisation, das die Anreicherung und Abtrennung auch kleiner Mengen einer Beimischung gewährleistet, wurde auf die Kristallisation von Mangansulfat und von Gemischen von Mangan- und Ferriammoniumsulfat angewendet, die aus jenen Oxyden und Oxydgemischen dargestellt worden waren. Es traten hiebei jedoch keinerlei Erscheinungen auf, die auf die Anwesenheit und Anreicherung von Manganhomologen hätten schliessen lassen. Mehrere Fraktionen wurden auch röntgenspektroskopisch geprüft, wobei unter den damaligen Bedingungen 1% einer Beimengung von Ekamanganen mit Sicherheit hätte festgestellt werden können. Die Spektrogramme der untersuchten Substanzen liessen jedoch nur die Elemente erkennen, die sich auch chemisch darin hatten nachweisen lassen. Eine Linie $l = 1434$ X. E. in Spektrogrammen von Eisen-Mangangemischen, die ausser Zn $K\alpha_1$ auch 75 $L\alpha_1$, (siehe Tabelle Seite 13) sein konnte, wurde durch ihr Ausbleiben nach der Entfernung des Zinks mit Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung umso sicherer als dem letzteren zugehörig nachgewiesen, als bei der Untersuchung des Niederschlags auch die Zn$K\beta_1$-linie auftrat. Weder durch Fraktionierung noch durch Röntgenanalyse liessen sich irgendwelche Andeutungen für das Vorhandensein von Ekamanganen in dem untersuchten Material erhalten.

Im Juni des Jahres 1925 traten dann W. Noddack, I. Tacke und O. Berg[1] in Berlin mit der Mitteilung an die Öffentlichkeit, dass es ihnen gelungen sei, die Elemente Nr. 43 und Nr. 75 sowohl in Platinerzen als auch in Columbiten (Niobiten) und Tantaliten aufzufinden und röntgenspektrographisch zu identi-

---

[1] Sitzungsberichte der preussischen Akademie der Wissenschaften, Physikal.-mathem. Klasse XIX, 1925.

Naturwissenschaften **13** (1925) 567. Zeitschrift für angewandte Chemie **38** (1925) 876 und 1157.

Metallbörse **15** (1925) 1597.

fizieren. Sie gaben dem Element Nr. 43 den Namen Masurium (Ma), dem Element Nr. 75 den Namen Rhenium (Re). Wenige Monate später berichteten zwei englische Forscher, F. H. Loring und J. G. Druce[1], sowie zwei Tschechen, V. Dolejsek und J. Heyrovsky[2], dass sie das Element Nr. 75 auch im gewöhnlichen Mangansalz des Handels in verhältnismässig beträchtlichen Mengen und mit Hilfe verschiedener Methoden nachweisen konnten. (Die beiden ersteren behaupteten auch — allerdings unter Angabe sehr zweifelhafter Belege — die Elemente Nr. 85, 87 und 93 im Pyrolusit bzw. in Mangansalzen aufgefunden zu haben, haben ihre Ansprüche jedoch, ausser denen auf 75 und 87, in der letzten Zeit zurückgezogen.)

Die Angaben von Noddack, Tacke und Berg über das Vorkommen der Ekamangane im Niobit, also demselben Mineral, in dem W. Prandtl und A. Grimm sie trotz der Verarbeitung viel grösserer Mengen, allerdings bei anderer Arbeitsweise, nicht auffinden konnten, gaben den Anlass zu der vorliegenden Arbeit. Herr Professor W. Prandtl veranlasste mich nämlich, den von ihm verarbeiteten Niobit, von dem noch einige Kilogramme vorhanden waren, nach der Methode von Noddack und Tacke zu untersuchen. Nachdem ein erster orientierender Versuch völlig negativ verlaufen war, d.h. nicht zur Auffindung der Ekamangane geführt hatte, sah ich mich genötigt, nicht nur den Versuch zu wiederholen, sondern auch noch andere Niobite und Tantalite verschiedener Herkunft, ferner auch Gadolinit und Wolframit, in welchen Mineralien nach Noddack und Tacke gleichfalls Ekamangane vorkommen sollen, auf deren Vorhandensein zu prüfen. Ferner wollte ich auch die während meiner Arbeiten erschienenen Angaben von Loring und Druce, sowie von Dolejsek und Heyrovsky nachprüfen.

---

[1] Chem. New. **131**(1925) 273 und 337.
[2] Nature **116** (195) 782.

Die Suche nach den Manganhomologen Nr. 43 und Nr. 75.

I. Die Verarbeitung von Columbiten (Niobiten), Tantaliten und anderen Mineralien nach den Angaben von Noddack und Tacke.

Unter der Voraussetzung, dass die Ekamangane zur Bildung höherer, saurer Oxyde und von sulfosauren Salzen neigen, haben Noddack und Tacke ihre Mineralien folgendermassen verarbeitet.

Ein Kilogramm des feingepulverten Minerals wird mit 2 Kilogramm Ätznatron und $^1/_2$ Kilogramm Natriumnitrat 2 Stunden geglüht und dann mit Wasser ausgezogen, wobei Eisenoxyd und die Hauptmenge der Erdsäuren (Niob-, Tantal-, ferner Titansäure) im ungelösten Rückstande bleiben. Die alkalische Lösung wird zunächst mit Wasserstoffsuperoxyd oder Alkohol vom Mangan befreit und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei kleine Mengen der Sulfide von Uran, Blei, Wismut und Zink ausfallen. Das alkalisulfidhaltige Filtrat wird dann mit Salzsäure angesäuert und dadurch die Sulfide von Wolfram, Molybdän, Vanadin, Arsen, Zinn, Antimon und Germanium gefällt. Das Verfahren der Sulfidfällung aus alkalischer und saurer Lösung wird mehrfach wiederholt und alle Sulfidniederschläge gesammelt. Aus 1 Kilogramm Mineral werden etwa 1 Gramm Sulfide erhalten. Die von den fällbaren Sulfiden befreite Aufschlusslösung wird eingedampft, die sich ausscheidenden Salzmassen wiederholt mit konzentrierter Salzsäure ausgezogen, die salzsauren Lösungen konzentriert, nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt, schliesslich neutralisiert und mit Merkuronitrat gefällt. Dabei soll, obwohl eine Chloridlösung gefällt wird,

nur ein geringer Niederschlag entstehen, der mit den Sulfidniederschlägen vereinigt wird. Dieses Sammelpräparat wird zur Reduktion und zur Entfernung von Schwefel und Quecksilber im Wasserstoffstrom geglüht und dann röntgenspektroskopisch untersucht. Es zeigt im allgemeinen die Linien von Niob, Tantal, Wolfram, Blei, Zink, Zinn und in den meisten Fällen soll auch schwach die Hauptlinie $K\alpha_1$ des Elements Nr. 43, seltener die Hauptlinie $L\alpha_1$ von Nr. 75 zu sehen sein.

Zur Anreicherung der Ekamangane wird es nochmals all den Operationen unterworfen, die zu seiner Herstellung gedient haben. Dabei schrumpft seine Menge auf etwa 1—10 Milligramm zusammen. Der Gehalt dieses konzentrierten Präparats soll dann etwa 5% an dem Element Nr. 75 und 0,5% an dem Element Nr. 43 betragen.

Nach privater Mitteilung haben Noddack und Tacke später den alkalischen Aufschluss statt mit Wasser mit 5-prozentiger Ammoniumchloridlösung ausgelaugt, weil dann die Erdsäuren vollständiger im Rückstand bleiben, ebenso ein Teil des Aluminiums, Zinns, Bleis, usw., das alkalische Filtrat hievon wird dann weiter wie oben behandelt. Ferner wird das Sammelpräparat noch durch Behandeln mit Königswasser konzentriert; dabei bleibt Wolframsäure ungelöst, während sich die Ekamangane mit Molybdänsäure in der Lösung befinden.

Nach diesen Angaben wurden von mir folgende Mineralien aufgearbeitet:

1. 2 kg Columbit von Südnorwegen.
2. 2 kg Columbit von Finnland.
3. 900 g Mangantantalit vom Steinkopf in Britisch-Namaqualand.
4. 1200 g Tantalit von Kimito in Finnland.

Mit einigen durch die andere Zusammensetzung der Mineralien bedingten kleinen Abänderungen wurde dieser Aufarbeitungsgang auch auf die Untersuchung von

5. 500 g Gadolinit von Südnorwegen und
6. 600 g Wolframit von Zinnwald

angewendet.

Die Beobachtungen, die bei der Verarbeitung der einzelnen Mineralien gemacht wurden, insbesondere über die Mengen und die Eigenschaften der erhaltenen Produkte, sind im folgenden geschildert. Die Ergebnisse der röntgenspektroskopischen Untersuchungen finden sich am Schluss dieses Abschnittes in einer Tabelle übersichtlich angeordnet.

1. Die Verarbeitung der Columbite (Niobite), im wesentlichen $[(Nb, Ta,)O_3]_2$ (Fe, Mn).

a. Columbit von Südnorwegen.

Ein Kilogramm des Minerals wurde, wie oben angegeben, aufgeschlossen. Die durch Manganat dunkelgrün gefärbte Schmelze wurde dann $2^1/_2$ Tage lang mit 35 Litern kaltem Wasser behandelt unter Zusatz von $1^3/_4$ Kilogramm Ammoniumchlorid und unter häufigem Umrühren. Nach Reduktion des Manganats mit Alkohol wurde von den Erdsäuren, von Eisenoxyd, Braunstein usw. abfiltriert und das auf 10 Liter eingeengte Filtrat wiederholt alkalisch und sauer mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die aus alkalischer Lösung erhaltenen Sulfidniederschläge (A) waren gering und reinschwarz gefärbt, die beim Ansäuern mit Salzsäure ausgefallenen (B) hingegen sehr beträchtlich und von heller Farbe. Da die qualitative Prüfung die Anwesenheit grosser Mengen von Aluminium (aus der Gangart?) ergab, das aus der stark alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt worden war, so wurden diese hellen Niederschläge zur Entfernung des Aluminiums in der eben hinreichenden Menge Natronlauge gelöst und diese Lösung mit einem grossen Überschuss von Ammoniumsulfid versetzt. Die vom Aluminiumhydroxyd abfiltrierte Sulfosalzlösung lieferte beim Ansäuern mit Salzsäure einen reinbraunen Niederschlag von Wolfram-, Molybdän- und anderen Sulfiden (B^1). Die Filtrate der Sulfidfällungen B und B^1 wurden nach dem Ausscheiden des Natriumchlorids durch Eindampfen auf 30 ccm und wiederholte Extraktion der ausgeschiedenen Salzmassen mit konzentrierter Salzsäure nochmals mit Schwefel-

wasserstoff und dann mit Merkuronitrat gefällt (C.). Der erhaltene Niederschlag war jedoch, da eine Chloridlösung gefällt wurde, in diesem wie in allen späteren Fällen im Gegensatz zu den Angaben von Noddack und Tacke stets ziemlich beträchtlich. Die vereinigten Niederschläge A, B[1] und C wurden nach Reduktion im Wasserstoffstrom nochmals in derselben Weise aufgearbeitet. Es wurden zuletzt 0,05 Gramm eines schwarzen Produktes erhalten, das röntgenspektroskopisch untersucht wurde. [Aufnahme Nr. 200] Ergebnis: W, Mo, Nb, Ta, Zn, As, (Ni).[1]

Da die Möglichkeit bestand, dass die bei der Oxydationsschmelze etwa gebildeten höheren Oxyde der Ekamangane sich beim Eindampfen der stark salzsauren Lösungen verflüchtigen, habe ich ein weiteres Kilogramm desselben Niobits nach den Angaben von Noddack und Tacke mit Ätznatron und Salpeter aufgeschlossen, aber bei der weiteren Verarbeitung Salpetersäure statt Salzsäure verwendet. Da die salpetersauren Lösungen sich nicht gut zur Fällung mit Schwefelwasserstoff eignen, wurde auf die Schwefelwasserstoffällung überhaupt verzichtet, die alkalische Lösung des Aufschlusses mit Salpetersäure neutralisiert und gleich mit Merkuronitrat gefällt. Wenn die Lösungen ekamangansaure Salze enthalten, so ist zu erwarten, dass sie durch Merkuronitrat quantitativ gefällt werden. In der Tat wurden bei dieser Arbeitsweise Niederschläge erhalten, die in Menge und Zusammensetzung durchaus den durch kombinierte Schwefelwasserstoff- und Merkuronitratfällung aus salzsaurer Lösung erhaltenen glichen. Aus dem Filtrat vom Merkuronitratniederschlag wurde durch 10maliges Eindampfen und Abkühlenlassen der Lösung der Salpeter aus-

[1] Die nachgewiesenen Elemente werden hier, wie in allen folgenden Fällen, in der Reihenfolge abnehmender Konzentration angeführt; bezüglich der relativen Zahlenwerte für die Konzentration siehe Tabelle! Eingeklammerte Symbole z. B. (Ni), (Pt) bedeuten, dass diese Elemente von der Verwendung entsprechenden Gefässmaterials (Nickelschalen, Platintiegel) herrühren. Die Nickellinien auf den Aufnahmen stammen übrigens zum Teil auch vom Material der Röntgenröhre, desgleichen Linien des Zinks bei sehr langer Belichtungszeit.

geschieden und die Restlösung von 50 ccm nochmals mit Merkuronitrat gefällt. Die vereinigten Merkuronitratfällungen wurden wie immer im Wasserstoffstrom reduziert.

Aus 1 Kilogramm Columbit wurde auf diese Weise ein Merkuronitratniederschlag erhalten, der im Wasserstoffstrom einen Rückstand von 8 Gramm hinterliess. Dieser wurde ein zweites Mal mit Natriumhydroxyd und Natriumnitrat aufgeschlossen. Nach der Reduktion des neuerdings erhaltenen Merkuronitratniederschlags hinterblieben 0,01 Gramm eines schwarzen, glänzenden Produkts [Aufnahme Nr. 131] Ergebnis: Fe, Mn, W.

Obwohl Noddack und Tacke angeben, dass die ungelösten Rückstände vom Mineralaufschluss, welche im wesentlichen Erdsäuren und Oxyde von Eisen, Mangan, seltenen Erden, Zirkon, Titan usw. sowie möglicher Weise unaufgeschlossenes Mineral enthalten, die bei einer zweiten Schmelze mit Ätznatron und Salpeter keine Ekamangane mehr liefern, so habe ich sie trotzdem wenigstens teilweise getrennt und zwar folgendermassen:

Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure ausgezogen; dabei gingen die Metallhydroxyde in Lösung, während die Erdsäuren ungelöst zurückblieben. In die Lösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch ein braunschwarzer Sulfidniederschlag (A) erhalten wurde.

Im Filtrat von A wurden nach Oxydation des Eisens mit Salpetersäure, die seltenen Erden mit Oxalsäure gefällt.

Nach Zerstörung der überschüssigen Oxalsäure durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure wurden Eisen und Mangan mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd ausgefällt (B). Der Niederschlag B wurde mit 10-prozentiger Schwefelsäure und schwefliger Säure behandelt, wodurch Eisen und Mangan als Sulfate in Lösung gingen. Ein geringer unlöslicher Rest, der frei von Kobalt und Nickel war, wurde mit A vereinigt. Der Niederschlag A [Aufnahme Nr. 150] (Ergebnis: Nb, Zr, Y, 43?) wurde zur etwaigen Anreicherung von Ekamanganen durch Behandlung mit Königswasser in drei Anteile aufgetrennt: einen

dabei unlöslichen [Aufnahme Nr. 152] (Ergebnis: Nb,Zr), einen aus der sauren Lösung erhaltenen Schwefelwasserstoffniederschlag [Aufnahme Nr. 151] (Ergebnis: Nb) und den Eindampfrückstand des Filtrats hievon. [Aufnahme Nr. 153] (Ergebnis: Mo,Nb).

Die durch Lösen des Niederschlags B in Schwefelsäure erhaltene Lösung von Ferrosulfat und Manganosulfat wurde zur Konzentrierung von vielleicht doch in ihr vorhandenen Manganhomologen durch 50 Reihen der fraktionierten Kristallisation unterworfen. Die gesammelten Kopffraktionen bestanden aus manganfreiem Ferrosulfat, in den Mittel- und Endfraktionen waren offenbar schwierig zu trennende Eisen-Mangan-Gemische enthalten. Die drei Gruppen von Fraktionen wurden nunmehr eingedampft und die Eindampfrückstände der Ätznatron-Salpeter-Schmelze unterworfen. Die durch Fällung mit Merkuronitrat erhaltenen geringen Niederschläge wurden vereinigt und lieferten bei der Reduktion im Wasserstoffstrom wenige Milligramme eines schwarzen Körpers, der die Reaktionen des Vanadins zeigte. [Aufnahme Nr. 159] Ergebnis: Fe, Mn, W; [Aufnahme Nr. 160] Ergebnis: V.

Ferner wurden 50 g der getrockneten Erdsäuren, die nach der Extraktion von Eisen und Mangan zurückgeblieben waren, zur Untersuchung gebracht. Sie wurden in 30-prozentiger Flusssäure gelöst. (Der unlösliche Rückstand bestand aus den Sulfaten bzw. Fluoriden von Calcium, Barium und seltenen Erden). Die flusssaure Lösung wurde zur Fällung des Tantals mit Kaliumbifluorid versetzt. Nach wiederholtem Umkristallisieren des ausgefallenen Kaliumtantalheptafluorids war die Trennnng des Tantals vom Niob ziemlich vollständig. Durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure wurden sowohl Tantal als auch Niob in Pentoxyd übergeführt [Aufnahme Nr. 157] Ergebnis: Ta,W,Nb; [Aufnahme Nr. 158] Ergebnis: Nb.

b. Columbit von Finnland.

Zwei Kilogramm des Minerals wurden ebenso wie der südnorwegische Niobit unter Vermeidung der Anwendung von

Salzsäure verarbeitet; es wurde wiederum nur Salpetersäure verwendet und die Fällung mit Schwefelwasserstoff unterlassen. Die gesammelten Merkuronitratfällungen lieferten nach der Reduktion etwa 1 Gramm Rückstand [Aufnahmen Nr. 168 und Nr. 173]. Ergebnis: W.

Dieser wurde ein zweites Mal aufgeschlossen, und zwar diesmal genau nach der Originalvorschrift von Noddack und Tacke, wobei die Schwefelwasserstoffällungen aus alkalischer und salzsaurer Lösung einerseits [Aufnahme Nr. 164] (Ergebnis: W), die Merkuronitratfällung andererseits [Aufnahmen Nr. 172 und Nr. 186] (Ergebnis: W, Ta) getrennt gehalten wurden und als solche zur Röntgenuntersuchung gelangten.

Auch hier wurde der in Wasser unlösliche Teil der Schmelze verarbeitet und zwar in gleicher Weise, wie es beim vorangehenden Niobit angegeben wurde. Nur wurde diesmal die Trennung des Eisens vom Mangan durch wiederholte Fällung mit Ammoniak aus stark ammoniumsalzhaltiger Lösung ausgeführt. Aus den Filtraten vom Ferrihydroxyd wurde das Mangan durch Ammoniumsulfid gefällt, das Mangansulfid in Salzsäure gelöst und die Lösung von Manganochlorid durch 25 Reihen der fraktionierten Kristallisation unterworfen. In der Kopffraktion wurde reines Manganochlorid erhalten, in die Endfraktion ging eine Spur Ferrichlorid.

Die gesammelten schwerstlöslichen und leichtestlöslichen Fraktionen der 25. Reihe wurden alkalisch-oxydierend geschmolzen und mit Merkuronitrat gefällt. Beim Glühen dieser Fällungen hinterblieben keine wägbaren Rückstände.

Da die Erdsäuren beim Behandeln der alkalischen Schmelze mit Wasser stets in amorphem, kolloidem Zustande hinterbleiben, ist anzunehmen, dass sie Bestandteile der alkalischen Lösung adsorbiert enthalten. Deshalb wurde eine grössere Menge solcher Erdsäuren auf ihre Verunreinigungen hin untersucht.

Ein Kilogramm lufttrockener Substanz — die Gesamtmenge der aus diesem Mineral abgeschiedenen Erdsäuren betrug 1700 Gramm — wurde in 70-prozentiger Flussäure gelöst

Der Rückstand enthielt Calcium, Barium, Blei und seltene Erden als Sulfate bzw. Fluoride. Die flussaure Lösung wurde in einen Überschuss alkalischer Natriumsulfidlösung eingegossen. Im dunkelgefärbten Niederschlag befinden sich die Erdsäuren neben geringen Mengen von Sulfiden, vor allem von Eisen und Mangan, in der Lösung sind die Sulfosäuren Wolfram, Molybdän, Zinn etc. neben kleinen Mengen von Erdsäuren und Kieselsäure. Der beim Ansäuern der Sulfosalzlösung ausfallende Niederschlag enthält diese Elemente. Nach dem Abrauchen mit Flussäure und Schwefelsäure (zur Entfernung der Kieselsäure) wurde er mit Natriumhydroxyd und Natriumnitrat aufgeschlossen und die Lösung der Schmelze in der üblichen Weise mit Merkuronitrat gefällt. Beim Glühen des Niederschlags im Wasserstoffstrom wurden aus 1 Kilogramm Erdsäuren 0,35 Gramm eines schwarzen Reduktionsprodukts erhalten, das im wesentlichen Wolfram enthielt.

Die Sulfid- und Merkuronitratfällungen aus den Niobiten von Südnorwegen und Finnland wurden, soweit sie nicht zu röntgenspektroskopischen Untersuchungen verbraucht worden waren, vereinigt und zur etwaigen Konzentrierung der Ekamangane erneut aufgeschlossen. Die weitere Verarbeitung genau nach den Angaben von Noddack und Tacke lieferte 0,1 Gramm eines Sammelpräparats [Aufnahme Nr. 199] Ergebnis: W, Nb., Zr, Ta, As, Zn, Hf, (Ni).

2. Die Verarbeitung von Tantaliten,
im wesentlichen $([Ta, Nb,]O)_3)_2Fe, Mn)$.

a. Mangantantalit vom Steinkopf.

Die Verarbeitung dieses Minerals erfolgte genau nach der Originalvorschrift von Noddack und Tacke, wie sie beim ersten südnorwegischen Columbit angewendet wurde. Auch bei diesem Mineral fielen beim Ansäuern der alkalischen Sulfidlösung sehr bedeutende Niederschläge aus, die Aluminiumhydroxyd und Erdsäuren enthielten. Sie wurden diesmal, zusammen mit der aus alkalischer Lösung erhaltenen Sulfidfällung und dem reduzierten Merkuronitratniederschlag nochmals alkalisch-oxy-

dierend geschmolzen. Die Lösung dieser Schmelze wurde zur teilweisen Neutralisation des Alkalihydroxyds mit Salzsäure versetzt und von dem hiebei ausfallenden Niederschlag von Tonerde und Erdsäuren abfiltriert. Erst das Filtrat davon wurde dann in der üblichen Weise mit Schwefelwasserstoff und Merkuronitrat behandelt. Das schwarze Sammelprodukt von 0,09 Gramm [Aufnahmen Nr. 174 u. Nr. 193] Ergebnis: W, Nb, Ta, Mo, As, Zn, (Ni) wurde noch in einen in Königswasser löslichen [Aufnahme Nr. 195] Ergebnis: W, Mo, As, (Ni) und einen darin unlöslichen Anteil [Aufnahme Nr. 198] Ergebnis: W, Nb, Ta, Mo, (As) aufgetrennt, deren Mengen sich nach erneuter Reduktion wie 1 : 10 verhielten.

b. Tantalit von Kimito.

Dieses Mineral war dadurch ausgezeichnet, dass es neben Aluminium bedeutende Mengen von Zinn enthielt, die beim Ansäuern der Sulfosalzlösungen zusammen mit Wolfram und Molybdän als gelblichbraunes Sulfid ausfielen. Zur Entfernung von Aluminium und Zinn wurden die vereinigten Sulfid-und Merkuronitratniederschläge mit Natriumhydroxyd und Natriumsuperoxyd aufgeschlossen und die filtrierte Lösung der Schmelze mit einem grossen Überschuss von Ammoniumnitrat versetzt, wodurch Zinn und Aluminium quantitativ als wasserhaltige Hydroxyde ausgesalzen wurden, während Wolfram, Molybdän und andere, stärker saure Bestandteile in der Lösung blieben. Diese lieferte bei wiederholter Fällung mit Schwefelwasserstoff und Merkuronitrat 0,1 Gramm eines schwarzen Produkts [Aufnahme Nr. 194] Ergebnis: W, Mo, As, Zn, (Ni), das durch Königswasser in einen löslichen [Aufnahme Nr. 196] Ergebnis: W, Mo, As, Zn, (Ni) und einen unlöslichen Anteil [Aufnahme Nr. 198] Ergebnis: W, Nb, Ta, As, (Mo) geschieden wurde.

Schliesslich wurden alle nach den röntgenspektroskopischen Untersuchungen noch übriggebliebenen Präparate aus den beiden Tantaliten gesammelt und nochmals alkalisch- oxydierend aufgeschlossen. Das diesmal erhaltene Präparat wurde nach dem Abrauchen mit Flussäure und Schwefelsäure (zur Entfer-

nung der Kieselsäure) wieder durch Behandlung mit Königswasser konzentriert. (Löslicher Anteil [Aufnahme Nr. 211] Ergebnis: W, Mo, U, As, Zn, (Ni, Pt); unlöslicher Anteil [Aufnahme Nr. 212] Ergebnis W, Mo, (Pt).

3. Die Verarbeitung einiger anderer Mineralien.

Nachdem Noddack und Tacke unter den Mineralien, die Ekamangane enthalten sollen, auch Gadolinit und Wolframit nennen und mir diese Mineralien zur Verfügung standen, habe ich auch sie nach den Angaben von Noddack und Tacke verarbeitet.

a. Gadolinit von Südnorwegen, im wesentlichen $[Si\,O_4\,Be.\,YO]_2\,Fe$.

Da beim Aufschluss dieses Silikats mit Ätznatron die Kieselsäure in den wasserlöslichen Anteil der Schmelze geht, so wurde zu ihrer Ausfällung der Ammoniumsalzzusatz auf 10% der Lösung erhöht. Bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff in saurer und alkalischer Lösung wurden diesmal nur geringe, bräunliche Niederschläge erhalten. Die Menge des dunkelbraunen Sammelprodukts betrug nach Entfernung der Kieselsäure mit Flussäure und Schwefelsäure und darauffolgender Reduktion im Wasserstoffstrom 0,7 Gramm. [Aufnahme Nr. 202] Ergebnis: U, W, Nb, Zn, Zr, Y, Ta, Ga, (Ni, Pt.) Da die Röntgenanalyse das Vorhandensein erheblicher Mengen von seltenen Erden, Niob, Zink und Uran ergab, wurde das Präparat durch erneuten Aufschluss und Behandlung mit Königswasser weiter angereichert, wobei seine Menge auf den zehnten Teil zusammenschrumpfte. (Löslicher Anteil [Aufnahme Nr. 206] Ergebnis: Zn, W, U, Ga, As, Y, Zr, (Ni); unlöslicher Anteil [Aufnahme Nr. 207] Ergebnis: W, U, As, Zn, Ga, (Pt).

b. Wolframit von Zinnwald, im wesentlichen WO_4 (Mn, Fe).

Die alkalische Lösung der Schmelze enthielt in diesem Falle sehr grosse Mengen von Wolframsäure. Die Hauptmenge derselben wurde durch Ansäuern der alkalischen Lösung zur

Abscheidung gebracht. Erst hierauf erfolgte die übliche Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Merkuronitrat.

Die vereinigten Säure-, Sulfid- und Merkuronitratfällungen wurden einen Tag lang mit Königswasser in der Wärme digeriert, wobei nach Noddack und Tacke die Ekamangane in Lösung gehen sollen, während Wolfram als Trioxyd zum grössten Teil zurückbleibt. Die filtrierte Lösung wurde zur Trockene eingedampft und der Eindampfrückstand wiederum mit einer kleineren Menge Königswasser ausgezogen. Dieses Verfahren wurde insgesamt fünfmal ausgeführt. Der letzte Eindampfrückstand wurde durch Flussäure und Schwefelsäure von Kieselsäure befreit und reduziert. Es hinterblieben 0,3 Gramm eines schwarzen, pyrophoren Pulvers. [Aufnahme Nr. 209] Ergebnis: Y, W, Mo, Zn, Ga, (Ni).

Ein erneuter Aufschluss mit Ätznatron und Natriumnitrat zur Entfernung des darin in erheblicher Menge vorhandenen Eisens, Mangans, Nickels etc. verminderte seine Menge auf 0,05 Gramm [Aufnahme Nr. 217] Ergebnis: W, Mo, Ga, Zn, Y, (Ni).

c. Rückstände von Germanit.

Da ich zufällig die Möglichkeit hatte, Rückstände von der Verarbeitung mehrerer Kilogramme Germanit auf etwa vorhandene Ekamangane zu prüfen, so habe ich diese nach der üblichen Methode aufgearbeitet. Es handelte sich zumeist um Filtrate von Sulfidfällungen, die durch einmaliges Ansäuern von Sulfosalzlösungen erhalten worden waren und die noch geringe Spuren von Wolfram, Molybdän, Germanium, Gallium etc. enthielten. Da nach Noddack und Tacke auch die Ekamangane beim Ansäuern ihrer Sulfosalzlösungen nur schwer und nur bei Gegenwart grösserer Mengen anderer fällbarer Sulfide sich ausscheiden sollen, so erschien die Untersuchung dieser Germanitendlaugen nicht aussichtslos. Sie wurden genau wie die alkalischen Lösungen vom Aufschluss der übrigen Mineralien verarbeitet, d. h. wiederholt sauer und alkalisch mit Schwefelwasserstoff und schliesslich mit Merkuronitrat

gefällt. Das von Kieselsäure befreite, reduzierte Sammelpräparat von schwarzer Farbe wog 0,06 Gramm. [Aufnahme Nr. 201] Ergebnis: W, Zn, Nb, Ga, As, Ta, Mo, (Ni, Pt).

Für den Fall, dass sich die Ekamangane beim Glühen der Sulfid- und Merkuronitratniederschläge im Wasserstoffstrom verflüchtigen, habe ich meine Niederschläge stets im geschlossenen Gefäss — in einem schwerschmelzbaren Glas-, Quarz- oder Porzellanrohr oder in einer Retorte — geglüht und die Sublimate gesammelt. Die bei der Verarbeitung aller genannten Mineralien erhaltenen Sublimate wurden schliesslich mit Ätznatron und Salpeter geschmolzen und auf Ekamangane verarbeitet. Das Sammelpräparat daraus wog 0,2 Gramm. [Aufnahme Nr. 213] Ergebnis: W, U, Zn, Mo, (Ni).

Da das Röntgenspektrogramm dieses Präparats an der Stelle, wo die Linie $K\alpha_1$ von 43 liegen sollte, einen Schatten zeigte, der durch 43 $K\alpha_1$ veranlasst sein konnte, so wurde dieses Präparat noch im Sauerstoffstrom geglüht und das auftretende gelbliche Sublimat, das nach Noddack und Tacke auch die Ekamangane enthalten müsste, auf einem auf cc.—60°C gekühlten Kupferblättchen aufgefangen. Das Kupferblättchen nebst Beschlag wurde auf die Antikathode der Röntgenröhre gebracht. [Aufnahme Nr. 218] Ergebnis: W, (Ni). Obwohl die Platte 6 Stunden belichtet wurde, zeigte sie keine Spur von 43 $K\alpha_1$.

Die Nachprüfung der Angaben von Noddack, Tacke und Berg hatte also das Ergebnis, dass ihre Befunde nicht reproduziert werden konnten und dass in keinem der Mineralien, die nach ihren Angaben Ekamangane enthalten sollen, sich solche nachweisen liessen.

II. Die Untersuchung von Pyrolusit und Mangansalzen auf das Element Nr. 75 nach Loring und Druce.[1]

Nach dem Berichte Noddack's, Tacke's und Berg's über die Auffindung der Ekamangane meldeten die englischen Forscher F. H. Loring und J. G. Druce, dass sie anlässlich einer Suche nach dem Element Nr. 93 das Element Nr. 75 auch im Pyrolusit und in den Manganpräparaten des Handels nachgewiesen hätten.

Das Verfahren zu seiner Abtrennung geht von der Annahme aus, dass das Element Nr. 75 durch Schwefelwasserstoff weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung gefällt wird. Die mit genügend Ammonsalz versetzte, ammoniakalische Manganosalzlösung wird erschöpfend mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis alles Mangan, Eisen, Aluminium, Chrom etc. aus der Lösung ausgeschieden ist. Das Filtrat wird dann gekocht, bis Ammoniak und Schwefelwasserstoff daraus vertrieben sind, hierauf mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und durch Erhitzen vom Ammoniumsalz befreit. Aus dem mit Essigsäure aufgenommenen Rückstand wird das Calcium mit Ammoniumoxalat entfernt. Das Filtrat vom Calciumoxalat wird eingedampft, der Rückstand geglüht, in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Dieser Niederschlag soll das Element 75 enthalten. Er wird durch Auflösen in Salpetersäure in Nitrat und dieses durch Glühen in hellbraunes Oxyd verwandelt. Aus 100 g reinem Manganosulfat wurden 75 Milligramm, aus 100 g reinem Manganochlorid 120 Milligramm, aus derselben Menge rohen Mangandioxyds 15 Milligramm dieses braunen Oxyds erhalten. Sein Gehalt an Dwimangan wird zu 1% angegeben.

Das Röntgenspektrogramm dieser Substanz zeigte neben den Linien des Kupfers, Eisens und Mangans die beiden Linien $\lambda = 1434$ X. E. und $\lambda = 1234$ X. E., die von Loring und Druce

[1] Vgl. Literaturangaben S. 20; ferner Nature **117** (1926) 153, 449. Chem. News **132** (1926) 101.

als 75Lα_1 und 75Lβ_1 (theoretisch 1430,6 bzw. 1235,5) gedeutet wurden. Da die Messgenauigkeit jedoch nur $\pm$ 5 X.E. betrug, ist es ebenso wahrscheinlich, dass diese beiden Linien auf die Anwesenheit von Zink (Kα_1 theoretisch 1432,1) und Quecksilber (Lα_1 theoretisch 1238,5) — infolge Verwendung einer Quecksilberdampfstrahlpumpe zum Evakuieren — zurückzuführen sind.

Obwohl die Angabe, dass so leicht zugängliche, vielfach untersuchte Stoffe wie Pyrolusit und Mangansalze des Handels so erhebliche und verhältnismässig leicht nachweisbare Mengen des oft gesuchten Elements Nr. 75 enthalten sollten, — noch dazu neben sämtlichen anderen noch nicht aufgefundenen Elementen[1] —, von vorneherein Zweifel an der Richtigkeit der Befunde erregt, habe ich es doch unternommen, die Isolierung des Elements Nr. 75 nach den Angaben von Loring und Druce zu versuchen.

Ich habe zu diesem Zwecke grössere Mengen ihrer Ausgangsmaterialien, nämlich

1. 500g kristallisiertes Mangansulfat
2. 500g kristallisiertes Manganochlorid und
3. 2kg Braunstein

nach der Originalvorschrift verarbeitet.

In den geschmolzenen Salzen, die beim Glühen des eingedampften Filtrats vom Calciumoxalat erhalten wurden, liess sich stets Nitrat nachweisen. Um auch die Anteile der Ekamangane zu erfassen, die in dieser Schmelze etwa oxydiert wurden und in der höheren Oxydationsstufe der nachfolgenden Fällung mit Ammoniak entgingen, wurde das Filtrat von letzterer stets noch mit Merkuronitrat behandelt. Die vereinigten Ammoniak- und Merkuronitratniederschläge wurden zur Entfernung des Quecksilbers und zur Reduktion etwaiger flüchtiger Oxyde im Wasserstoffstrom geglüht.

Da dieser Rückstand stets erhebliche Mengen von Eisen, Mangan und Zink enthielt, so wurde er zu deren Entfernung nochmals in Salzsäure gelöst, die stark verdünnte Lösung mit Ammoniumsalz versetzt, ammoniakalisch gemacht und wieder

[1] Vgl. S. 20.

mit Schwefelwasserstoff erschöpfend behandelt. Das Filtrat von den hiebei ausgefallenen Sulfiden des Eisens, Mangans und Zinks wurde eingedampft, der Rückstand durch Erhitzen von Ammoniumsalz und durch Abrauchen mit Flussäure und Schwefelsäure von der Kieselsäure befreit und schliesslich im Wasserstoffstrom reduziert.

Durch Vereinigung der aus 1. und 2. erhaltenen geringen Rückstände wurden 50 Milligramm eines schwärzlichen Pulvers, aus 3. etwa 30 Milligramm eines ähnlichen Produkts erhalten. Die röntgenspektroskopische Untersuchung [Aufnahme Nr. 185] Ergebnis: W; [Aufnahme Nr. 204] Ergebnis: Fe, Mn, W, (Ni, Pt) ergab in beiden Fällen die Abwesenheit von 43 und 75, hingegen die Anwesenheit von Wolfram.

III. Die Untersuchung von Mangansalzen auf das Element Nr. 75 nach Dolejsek und Heyrovsky.[1]

V. Dolejsek und I. Heyrovsky haben bei der Untersuchung der elektrolytischen Abscheidungspotentiale von Mangan aus Mangansalzlösungen mit Hilfe der Quecksilbertropfkathode und des automatisch registrierenden Polarographen[2] aus Unregelmässigkeiten der beobachteten Spannungskurven auf das Vorhandensein von Verunreinigungen auch in den reinsten Präparaten von Kahlbaum und Merk („pro analysi") geschlossen und zwar kamen sie schliesslich zu der Überzeugung, dass diese Verunreinigungen nur die Homologen des Mangans, wahrscheinlich das Element 75, sein könnten.

Zu dessen Isolierung und Nachweis verfuhren sie, ebenfalls unter der Annahme, dass die Ekamangane in wässriger Lösung keine Sulfide bilden, folgendermassen:

In die konzentrierten Mangansalzlösungen tauchten sie Streifen von Zink oder Platinfolie, die mit Zinkstangen ver-

[1] Vgl. Literaturangabe S. 20; ferner Nature **116** (1925) 866; **117** (1926) 16, 159.

[2] Recueil d. trav. chim. d. Pays-Bas **44** (1925) 488.

bunden waren, damit alle Metalle mit einem weniger negativen Potentiale als dem des Zinks sich abschieden. Der Niederschlag wurde abgekratzt, in Salzsäure gelöst und die Lösung entweder eingedampft oder mit Natronlauge gefällt und das Röntgenspektrum untersucht. Es wurde die $L\beta_1$-linie des Elements Nr. 75 beobachtet, die Linie $L\alpha_1$ von 75 wurde durch die $K\alpha_1$-linie des Zinks verdeckt. Wegen der grossen Zinkmengen, welche nach dieser Methode in die Lösung gebracht wurden, schlugen Dolejsek und Heyrovsky noch einen anderen Weg ein. In die nahezu gesättigte Lösung von Mangansulfat wurde ein kleiner Tiegel, der Manganamalgam[1] enthielt, und ein grosses Stück Platinfolie die mit dem Manganamalgam in Berührung stand, gebracht. Nach einigen Tagen wurde die Platinfolie herausgenommen, abgespült, der daran haftende Niederschlag mit konzentrierter Salzsäure abgelöst, diese Lösung mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt. Dolejsek und Heyrovsky nehmen an, dass dadurch ausser Zink auch Kobalt und Nickel entfernt werden, obwohl bekanntlich die beiden durch Schwefelwasserstoff aus neutraler oder essigsaurer Lösung nicht oder nur teilweise gefällt werden. Das Filtrat vom Sulfidniederschlag soll dann Mangan mit 2% Dwimangan enthalten. Als besondere Eigenschaft der das Element 75 enthaltenden salzsauren Chloridlösung wird angegeben, dass sie grün gefärbt ist.

Im Röntgenspektrum wurden folgende Linien beobachtet:

1430 X. E. ($75L\alpha_1$ berechnet 1430,6);
1235,3 ($75L\beta_1$ berechnet 1235,5);
1204,3 ($75L\beta_2$ berechnet 1204,1);
1059 ($75L\gamma_1$ berechnet 1058,2).

Die Versuche Dolejseks und Heyrovskys und zwar in beiden Ausführungsformen, wurden von mir zu wiederholten Malen ausgeführt, sowohl mit gewöhnlichem kristallisiertem, als

---

[1] Zur Darstellung vgl. Monatshefte für Chemie 14 (1893) 354.

auch mit reinstem Mangansulfat (pro analysi von Kahlbaum). Es wurden untersucht:

1. 750 g Mangansulfat pro analysi nach der 1. Methode,
2. 750 g Mangansulfat pro analysi
3. 1 kg Mangansulfat pro analysi } nach der 2. Methode.
4. $1^1/_2$ kg Mangansulfat kristallisiert

Die aus 1. und 2. erhaltenen Präparate wogen je etwa 1 Gramm. Sie wurden zwecks weiterer Anreicherung der Ekamangane von Mangan, Zink, Kobalt, Nickel etc. befreit. Hiezu wurde ihre sehr stark verdünnte Lösung mit Ammoniak und Ammoniumchlorid versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat der Sulfidfällung wurde eingedampft, der Rückstand durch Erhitzen von Ammoniumsalzen befreit und im Wasserstoffstrom verglüht. Die sehr geringen Glührückstände beider Versuche wurden zu einem schwarzen Sammelpräparat von 50 Milligramm vereinigt. [Aufnahme Nr. 184] Ergebnis: W.

Aus 3. wurden 2 Gramm eines nach der Reduktion grüngefärbten, stark manganhaltigen Produkts erhalten. Ein kleiner Teil hievon wurde zur Aufnahme Nr. 208 (W, Mo, Nb, Ta, (Pt) verwendet, die Hauptmenge wurde, wie oben geschildert, weiter angereichert. [Aufnahme Nr. 205] Ergebnis: W, Zn, Ni).

Aus 4. wurden wenige Milligramme des konzentrierten Präparats gewonnen [Aufnahme Nr. 214] Ergebnis: W, Mo, Zn, (Ni). Dieser Versuch mit einer grösseren Menge kristallisierten Mangansulfats war ausgeführt worden, um die Herkunft eines Schattens an der Stelle von 43 $K\alpha_1$ auf der Aufnahme Nr. 205 des letzten Präparates zu klären. Trotz 7-stündiger Belichtungszeit zeigte Aufnahme Nr. 214 keine Andeutung von 43 $K\alpha_1$

Die Wiederholung der Versuche Dolejseks und Heyrovskys hatte also folgendes Ergebnis:

Das käufliche Mangansulfat, auch das reinste Kahlbaumsche „pro analysi“ enthält geringe Mengen von Wolfram, Zink, Kobalt und Nickel, aber keine Spur von Ekamanganen.

Die auch von mir beobachtete Grünfärbung der Chloridlösung ist durch den kleinen Kobaltgehalt des Manganprä-

parats verursacht. Wenn man nämlich an der Luft geglühtes Manganoxyd in konzentrierter Salzsäure löst und zu der Lösung einen Tropfen einer sehr stark verdünnten Kobaltochloridlösung hinzufügt, so erhält man die gleiche grüne Lösung, wie Dolejsek und Heyrovsky sowie auch ich bei der Wiederholung ihrer Versuche sie erhalten haben.

Da nach diesen Ergebnissen die Voraussetzung Dolejseks und Heyrovskys, dass ihre Präparate frei von Nickel, Kobalt, Zink etc. gewesen wären, offenbar nicht erfüllt war, werden auch ihre polarographischen Befunde anders und ohne Annahme eines Dwimangangehalts der Mangansalze erklärt werden können. Der „Buckel", der in der Stromspannungskurve von Mangansalzlösungen bei -1,00 Volt auftritt und der durch Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoff nicht beeinflusst wird, kann z. B. nach früheren Arbeiten Heyrovskys[1] der Abscheidung des Nickels aus 10^{-4}—10^{-5} fach-normaler Nickellösung zugeschrieben werden.

IV. Röntgenspektrographischer Teil.

Die röntgenspektroskopische Untersuchnng der Präparate wurde durch Herrn Dr. Albert Grimm ausgeführt, von dem auch die folgenden Angaben stammen. Ich möchte ihm an dieser Stelle nochmals für seine Bemühungen meinen wärmsten Dank aussprechen.

Die Aufnahmen wurden mit einem gasgefüllten Metallröntgenrohr bei 35—40000 Volt Röhrenspannung und 15—20 Milliampère Stromstärke gemacht. Mit dem Röntgenrohr war der Vakuumspektrograph mit Drehkristall verbunden.

Zu den Aufnahmen der in der nachstehenden Tabelle mit einem* bezeichneten Präparate — im wesentlichen die aus den ersten beiden Niobiten stammenden (mit Ausnahme von Nr. 200) und die nach Loring und Druce bzw. Dolejsek und Heyrovsky hergestellten Nr. 185 und Nr. 184 — wurde ein

---

[1] Rec. trav. chim. Pays Bas 44 (1925) 528.

Kalkspatkristall verwendet. Die Dispersion betrug 0,05 mm pro X. E. Die Belichtungszeiten von $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden gestatteten unter den gegebenen Bedingungen $0{,}1\,^0/_0$ einer Beimischung der auf die Antikathode gebrachten Substanz mit Sicherheit nachzuweisen. Zur Untersuchung aller anderen Präparate wurde die von O. Berg[1] angegebene Kristallanordnung mit zwei übereinandergestellten und im Winkel zueinander stehenden Steinsalzkristallen verwendet, wodurch die Spektralbereiche von 43 und 75 in einer einzigen Aufnahme untersucht werden konnten. Die Dispersion betrug jetzt 0,053 mm pro X. E. Da Steinsalz besser reflektiert als Calcit und daher unter sonst gleichen Bedingungen stärkere Spektren gibt, so liessen sich nunmehr $0{,}01\,^0/_0$ eines Elements bei einer durchschnittlichen Belichtungszeit von 4 Stunden nachweisen.

Die umstehende Tabelle enthält die Ergebnisse der röntgenspektroskopischen Untersuchungen. Die erste Vertikalreihe enthält, geordnet nach der Atomnummer, die Elemente, auf deren Vorhandensein geprüft wurde, die oberste, unterteilte Horizontalreihe die Angaben über die Herkunft des untersuchten Präparats, die Nummer der Aufnahme, den Einstellungsbereich und die Belichtungszeit. Zur Bezeichnung der aus der relativen Intensität der Linien eines Elements geschätzten Konzentration werden die Zahlen 1—10 eingeführt, wobei zur Normierung dem Kupferspektrum (von der Antikathode stammend) die Zahl 10 zugeordnet wird. „O“ bedeutet das Nichtvorhandensein eines Elements, „—“ besagt, dass die Linien des betreffenden Elements nicht in den Aufnahmebereich fallen, so dass die Aufnahme über dessen Vorhandensein bzw. Nichtvorhandensein nichts aussagt.

---

[1] Naturwissenschaften **13** (1925) 572.

Zusammenfassung und Schluss.

Das Ergebnis meiner Suche nach den Ekamanganen ist folgendes:

In Übereinstimmnng mit früheren Untersuchungen von W. Prandtl und A. Grimm wurde in südnorwegischem Niobit keines der fehlenden Ekamangane gefunden. Auch die Untersuchung von Niobiten anderer Herkunft, von verschiedenen Tantaliten, von Gadolinit, Wolframit und Germanit ergab kein Anzeichen für das Vorhandensein von Ekamanganen. Die Angaben von Noddack, Tacke und Berg, welche vor allem in Columbiten verschiedener Herkunft die Elemente Nr. 43 und 75 beobachtet haben wollen, konnten nicht bestätigt werden, obwohl die genannten Mineralien genau nach ihren Angaben auf Ekamangane verarbeitet wurden.

Andrerseits wirken die von Noddack, Tacke und Berg in den Berichten der Preussischen Akademie der Wissenschaften (vgl. S. 19) veröffentlichten Reproduktionen zweier Originalaufnahmen überzeugend; die auf ihnen sichtbaren, fraglichen Linien lassen sich nicht gut anders denn als solche der Elemente Nr. 43 und 75 deuten.

Aus den Mitteilungen von Noddack, Tacke und Berg geht indes hervor, dass sie unter Hunderten von Aufnahmen nur sehr wenige, derartig überzeugende erhalten haben; ferner, dass auch sie nie mit Sicherheit voraussagen können, ob ein nach ihrem Verfahren von ihnen dargestelltes Präparat Ekamangane enthält oder nicht. Auf den meisten Aufnahmen von Präparaten, die sie als ekamanganhaltig bezeichnen, ist statt einer deutlich unterscheidbaren Linie an der Stelle von 75 $L\alpha_1$ nur eine leichte Verwaschung der Zink $K\alpha_1$-linie festzustellen, so auch auf der Aufnahme eines Präparats, das sie Herrn Professor Prandtl zusammen mit dem Spektrogramm zur Verfügung stellten und das nach ihrer Angabe 0,8—1 % Rhenium enthalten sollte.

Vielleicht lässt sich der Widerspruch zwischen den Ergebnissen von Noddack, Tacke und Berg und meinen eigenen folgendermassen klären:

Während ich die von mir aufgearbeiteten Mineralien in groben Bruchstücken übernahm, die eine Identifizierung des Minerals ermöglichten, haben Noddack und Tacke nach privater Mitteilung ihr Ausgangsmaterial stets in gepulvertem Zustande aus dem Handel bezogen. Es besteht deshalb die Möglichkeit, dass ihren Columbiten zuweilen irgend ein anderes, nicht bekanntes Mineral beigemengt ist, das Ekamangane enthält, während die von mir untersuchten Columbite diese Beimengung nicht enthielten.

Auch in den Manganpräparaten des Handels, im Mangansulfat und Manganchlorid, sowie im Braunstein, welche nach den Angaben von Loring und Druce bzw. Dolejsek und Heyrovsky das Element Nr. 75 enthalten sollen, konnte keine Spur davon gefunden werden. Das Vorhandensein des Elements Nr. 75 ist Loring und Druce offenbar durch die Gegenwart von Zink und Quecksilber vorgetäuscht worden, deren Linien $K\alpha_1$ bzw. $L\alpha_1$ mit den stärksten Linien von Element 75 nahe zusammen fallen (Vgl. S. 34). Dolejsek und Heyrovsky haben ein Glühkathodenrohr mit Wolframglühspirale zu ihren Röntgenaufnahmen verwendet. Die in diesem Falle stets in den Spektrogrammen vorhandenen Linien des Wolframspektrums haben sie einerseits den ursprünglichen Wolframgehalt ihrer Präparate übersehen lassen, andrerseits haben die mit Element 75 koinzidierenden Wolframlinien zusammen mit Zink $K\alpha_1$ (Vgl. S. 13.) die Gegenwart des Elements 75 vorgetäuscht. Die polarographischen Befunde Dolejseks und Heyrovskys lassen sich zwanglos durch den von ihnen übersehenen Gehalt ihrer Präparate an Nickel, Kobalt und vielleicht Zink erklären.

Während die Ursache der Befunde von Loring und Druce, sowie von Dolejsek und Heyrovsky hiedurch im wesentlichen geklärt erscheint, bedürfen die Ergebnisse von Noddack, Tacke und Berg zu ihrer endgültigen Sicherstellung noch weiterer umfassender Arbeiten. Die von ihnen beanspruchte Entdeckung

der Ekamangane dürfte erst dann als erwiesen gelten, wenn ihnen deren Anreicherung in wolfram- und zinkfreien Präparaten gelingt, was ihnen allerdings nach meinen Erfahrungen sehr schwer fallen dürfte.

Ebenso wie die Manganhomologen Nr. 43 und Nr. 75 ist auch das Element Nr. 61, welches in der Reihe der seltenen Erden steht, noch nicht entdeckt; die Beweise, welche Harris, Yntema und Hopkins[1] dafür anführen, dass ihnen die Isolierung dieses Elements gelungen sei, sind, wie W. Prandtl kürzlich gezeigt hat, nicht stichhaltig und es bleibt ebenso wie bei den Ekamanganen abzuwarten, ob es Harris, Yntema und Hopkins gelingen wird, einen einwandfreien Beweis für die Existenz des Elements 61 zu erbringen. Das Element 61 kann auch als Manganhomologes betrachtet werden, denn seine Ordnungszahl ist um 18 Einheiten, also um die Zahl der Glieder einer Periode grösser als 43. Es ist jedenfalls eine bemerkenswerte Tatsache, dass alle noch unentdeckten Elemente mit Ausnahme von Nr. 85 und Nr, 87. welche vermutlich kurzlebige, radioaktive Elemente, ersteres ein Halogen, letzteres ein Alkalimetall, sind, als Manganhomologe erscheinen. Es wurde schon von verschiedenen Seiten[2] die Vermutung geäussert, dass diese Elemente überhaupt nicht oder nur in ungeheuer kleinen Konzentrationen vorkämen und dass ihre Nichtexistenz bzw. ihre abnorme Seltenheit eine Gesetzmässigkeit im periodischen System darstelle. Das letzte Glied der Reihe 43 — 61 — 75 ist das auf das Uran folgende, oft gesuchte, aber bisher ebenfalls noch nicht gefundene Element Nr. 93, gleichfalls ein Manganhomologes der 7. Gruppe. Vielleicht ist allen diesen Elementen eine Instabilität des Atombaus gemeinsam, die ihr Auftreten in merklichen Mengen unmöglich macht.

[1] Journ. Am. Soc. **48** (1926) 1585.

[2] Reynolds, Chem. News. **96** (1907) 260.
F. H. Loring, Chem. New. **125** (1922) 309.
W. Prandtl und A. Grimm, Zeitschr. f. anorg. Chem. **136** (1924) 288.

Tabelle der Röntgenaufnahmen.

Elemente, deren Linien auf den Spektrogrammen sichtbar sind.	92 U	78 Pt	75 —	74 W	73 Ta	72 Hf	43 —	42 Mo	41 Nb	40 Zr	39 Y	33 As	31 Ga	30 Zn	28 Ni	26 Fe	25 Mn	23 V	29 Cu	Belichtungszeit	Einstellungsbereich	Nummer der Aufnahme	Herkunft des untersuchten Präparats [mit Angabe der Textseite].
	0	0	0	10	2	0	0	7	4	0	0	2	0	2	2	—	—	—	10	4	43 75	200	1. Sammelpräparat aus Niobit von Südnorwegen. (S. 24)
	—	0	0	3	0	0	—	—	—	—	—	0	0	0	0	4	4	—	10	$1^1/_2$	75	131*	2. Sammelpräparat aus Niobit von Südnorwegen. (S. 25)
	0	—	—	—	—	—	?	0	5	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	$1^1/_2$	43	150*	H_2S-niederschlag aus saurer Lösung: Niobit v. Südnorwegen. (S. 25)
	0	—	—	—	—	—	0	0	5	2	0	—	—	—	—	—	—	—	—	$^1/_2$	43	152*	Königswasserrückstand von 150 (Niobit von Südnorwegen). (S. 26)
	0	—	—	—	—	—	0	0	3	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	$1^1/_2$	43	151*	H_2S-fällung aus d. saur. Lsg. von 150 (Niobit v. Südnorweg.). (S. 26)
	0	—	—	—	—	—	0	4	2	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	$1^1/_2$	43	153*	Eingedampftes Filtrat von 151 (Niobit von Südnorwegen). (S. 26)
	—	—	0	3	0	0	—	—	—	—	—	—	—	0	0	4	3	—	10	$1^1/_2$	75	159*	$Hg(NO_3)$-fällung d. Fe-Mn-fraktionierung (Niobit v. Südnorw.). (S. 26)
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	—	$^3/_4$	V (23)	160*	Dasselbe wie 159 (Niobit von Südnorwegen). (S. 26)
	0	—	—	—	—	—	0	0	9	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	2	43	158*	Niob aus Niobit von Südnorwegen. (S. 26)
	—	0	0	1	8	0	—	—	1	—	—	0	0	0	—	—	—	—	10	2	75	157*	Ta aus Niobit von Südnorwegen. (S. 26)
	—	0	0	7	0	0	—	—	—	—	—	0	0	0	0	—	—	—	10	2	75	168* 173	Sammelpräparat aus Niobit von Finnland. (S. 27)
	—	0	0	4	0	0	—	—	—	—	—	0	0	0	0	—	—	—	10	2	75	164*	Sulfidfällung aus $^{168}_{173}$ Niobit von Finnland. (S. 27)
	—	0	0	6	2	0	—	—	—	—	—	0	0	0	0	—	—	—	10	2	75	172* 186	$Hg(NO_3)$-fällung aus $^{168}_{173}$ Niobit von Finnland. (S. 27)
	0	0	0	10	4	2	0	0	6	5	0	3	0	2	2	—	—	—	10	4	43 75	199	1. Sammelprodukt aus Niobiten von Südnorw. und Finnland. (S. 28)
	0	0	0	10	4	0	0	3	5	0	0	1	0	1	2	—	—	—	10	4	43 75	174* 193	Sammelpräparat aus Tantalit vom Steinkopf. (S. 29)
	0	0	0	10	0	0	0	5	0	0	0	2	0	0	2	—	—	—	10	4	43 75	195	Königswasserauszug von $^{174}_{193}$ Tantalit vom Steinkopf. (S. 29)
	0	0	0	10	0	0	0	5	0	0	0	2	0	1	1	—	—	—	10	4	43 75	194	Endprodukt aus Tantalit von Kimito. (S. 29)
	0	0	0	8	0	0	0	6	0	0	0	2	0	1	4	—	—	—	10	4	43 75	196	Königswasserauszug von 194. (Tantalit von Kimito) (S. 29)
	0	0	0	10	3	0	0	2	4	0	0	2	0	0	0	—	—	—	10	4	43 75	198	Vereinigte Königswasserrückstände der Sammelpräparate aus den Tantaliten vom Steinkopf und Kimito. (S. 29)
	4	2	0	9	0	0	0	6	0	0	0	4	0	3	8	—	—	—	10	8	43 75	211	Königswasserauszug des 2. Sammelprodukts aus den Tantaliten vom Steinkopf und Kimito. (S. 30)
	0	2	0	10	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	10	6	43 75	212	Königswasserrückstand des 2. Sammelprodukts aus den Tantaliten vom Steinkopf und Kimito (S. 30)
	8	1	0	5	2	0	0	0	4	3	3	0	1	4	3	—	—	—	10	4	43 75	202	Endprodukt aus Gadolinit von Südnorwegen. (S. 30)
	7	0	0	7	0	0	0	0	0	1	2	3	5	8	2	—	—	—	10	4	45 75	206	Königswasserauszug d. Anreicherungspr. aus 202. (Gadolinit v. Südnorw.) (S. 30)
	3	1	0	9	1	0	0	0	1	0	0	3	2	3	0	—	—	—	10	4	43 75	207	Königswasserrückstd. d. Anreicherungspr. aus 202. (Gadolinit v. Südnw.) (S. 30)
	0	0	0	5	0	0	0	5	0	0	6	0	3	4	3	—	—	—	10	4	43 75	209	1. Endprodukt aus Wolframit von Zinnwald. (S. 31)
	0	0	0	8	0	0	0	7	0	0	2	0	3	2	4	—	—	—	10	6	43 75	217	Anreicherungsprodukt aus 209. (Wolframit von Zinnwald.) (S. 31)
	0	2	0	8	2	0	0	2	4	0	0	3	4	7	2	—	—	—	10	4	43 75	201	Sammelpräparat aus Germanit. (S. 32)
	4	0	0	10	0	0	?	2	0	0	0	0	0	3	7	—	—	—	10	4	43 75	213	Präparat aus den Sublimaten. (S. 32)
	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	—	—	—	10	6	43 75	218	Produkt der Sublimation von 213 im O_2. (S. 32)
	—	0	0	3	0	0	—	—	—	—	—	—	0	0	0	—	—	—	10	2	75	185*	Endprodukt aus Mn-salz nach Loring und Druce. (S. 35)
	0	3	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	10	9	—	10	4	43 75	204 a und b	Endprodukt aus $Mn O_2$ nach Loring und Druce. (S. 35)
	—	0	0	1	0	0	—	—	—	—	—	—	0	0	0	—	—	—	10	2	75	184*	1. Präparat aus $Mn SO_4$ p. a. nach Dolejsek und Heyrovsky. (S. 37)
	0	2	0	3	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	—	—	—	10	8	43 75	208	Mn-haltiges 2. Präparat aus $Mn SO_4$ pro anal. nach D. u. H. (S. 37)
	0	0	0	5	0	0	?	0	0	0	0	0	0	1	2	—	—	—	10	4	43 75	205	Mn-freies 2. Präparat aus $Mn SO_4$ pro anal. nach D. u. H. (S. 37)
	0	0	0	7	0	0	3	0	0	0	0	0	0	2	3	—	-	—	10	7	43 75	214	3. Präparat aus Mn SO kristall. n. Dolejsek und Heyrovsky. (S. 37)

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Franke, wurde am 28. Mai 1903 als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Franke zu München geboren. Von September 1913 an besuchte ich das Alte Realgymnasium zu München, dessen Reifezeugnis ich Ostern 1922 erwarb. Vom Sommersemester dieses Jahres bis zum Sommersemester 1926 einschliesslich, war ich fortlaufend an der Universität München immatrikuliert und widmete mich dort dem Studium der Chemie. Vom Sommer 1924 an war ich zwei Jahre lang Saalassistent bei Herrn Professor Dr. Prandtl. Im November 1924 bestand ich das Verbandsexamen, im Mai 1925 legte ich das Doktorandum ab. Die vorliegende Arbeit brachte ich im Juli 1926 zum Abschluss.